

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
—  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
—  
PARIS  
—

①1 N° de publication : **2 583 564**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **85 09245**

⑤1 Int Cl\* : H 01 B 17/62, 19/04; B 41 M 5/28; C 08 K  
3/00; C 08 L 63/02.

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

②2 Date de dépôt : 18 juin 1985.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 51 du 19 décembre 1986.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : L.C.C.-C.I.C.E. COMPA-  
GNIE EUROPEENNE DE COMPOSANTS ELECTRONI-  
QUES. — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Gilles Bernard.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Jean Lehu, Thomson-CSF, SCPL

⑤4 Résine d'enrobage pour marquage thermique.

⑤7 L'invention concerne les résines d'enrobage du type ther-  
moplastique ou thermodurcissable destinées à recevoir une  
inscription par effet thermique.

L'invention propose d'ajouter à la résine d'enrobage des  
additifs appropriés dont la couleur, sous l'effet de la chaleur,  
se détache nettement de la couleur de la résine d'enrobage.

Application à l'enrobage de composants électroniques.

FR 2 583 564 - A1

## RESINE D'ENROBAGE POUR MARQUAGE THERMIQUE

La présente demande de brevet concerne les résines d'enrobage du type thermoplastique ou thermodurcissable destinées à recevoir une inscription par effet thermique. Cet effet thermique peut être induit par rayonnement, par exemple à l'aide d'un faisceau laser, ou par un autre système de marquage à chaud.

Les résines thermoplastiques ou thermodurcissables sont souvent employées dans l'industrie électronique pour enrober des composants électriques afin d'assurer leur protection mécanique et leur isolation électrique. Comme ces composants doivent être repérés de manière sûre et efficace, il est avantageux de graver la résine pour indiquer la valeur électrique du composant de même que la marque du fabricant. La gravure de la résine peut s'effectuer de différentes manières. Le procédé de marquage thermique a l'avantage de la rapidité de mise en oeuvre. Il peut être obtenu par un faisceau laser. Le seul inconvénient du marquage thermique est le manque de contraste entre l'inscription et le support en résine.

Afin de pallier ces inconvénients, l'invention propose d'ajouter à la résine d'enrobage des composants des additifs appropriés dont la couleur, sous l'effet de la chaleur, se détache nettement de celle de la résine d'enrobage. Cette distinction entre la résine support et le ou les additifs peut être obtenue par des changements de couleur induits par effet thermique. De telles résines inscriptibles peuvent servir non seulement à enrober des composants, mais également des ensembles de composants constituant des circuits.

L'invention a donc pour objet une résine d'enrobage thermoplastique ou thermodurcissable destinée à recevoir un marquage par effet thermique, caractérisée en ce que ladite résine comprend au moins un additif qui, sous ledit effet thermique, passe d'un degré d'oxydation donné à un degré d'oxydation différent.

L'effet thermique sera avantageusement obtenu par l'impact d'un rayon laser.

Les additifs constitués par des carbonates, des oxydes ou des

chlorures de métaux, par exemple des oxydes de fer jaunes ou l'oxyde de plomb  $PbO$ , se révèlent particulièrement efficaces.

5 L'invention propose donc d'introduire, dans une matrice thermoplastique ou thermodurcissable, un ou plusieurs additifs organiques ou minéraux qui, sous l'effet thermique induit par exemple par un rayon laser, puissent changer de couleur et provoquer un contraste entre les parties chauffées et non chauffées.

10 Dans le cas d'additifs minéraux, on peut utiliser, entre autres, des carbonates, des oxydes et des chlorures de métaux tels que le fer, le zinc, le manganèse, le plomb. Le choix de l'additif, minéral ou organique, est déterminé par la couleur de la résine d'enrobage. Il faut, pour une résine de couleur déterminée, choisir un additif qui ressort suffisamment pour procurer une lecture rapide.

15 A titre d'exemple, des oxydes de fer jaunes (oxydes ferreux) introduits à un taux de 5 % en poids dans une résine DGEBA (diglycidyl éther de biphenol A) procurent des résines inscriptibles par rayon laser. Ces oxydes de fer sont commercialisés sous la marque DEANOX. Ils sont introduits dans une résine DGEBA liquide dans laquelle on ajoute un anhydride comme durcisseur. On peut 20 utiliser comme anhydride le MTHPA (méthyltétrahydrophthalique anhydride). Ceci fournit une résine de coulée (ou de potting) liquide qui, lorsqu'elle est durcie, peut être marquée sous l'effet d'un rayon laser. Le marquage est alors de couleur rouge-violet sur fond jaune.

25 Un autre exemple est fourni par l'oxyde de plomb  $PbO$  qui, introduit à un taux de l'ordre de 10 % en poids dans une matrice organique telle que DGEBA, donne sous l'effet d'un rayon laser un marquage noir sur fond jaune.

30 Les additifs précités peuvent être introduits dans des résines époxydes, polyuréthanes, polyesters, etc. ou dans des thermoplastiques PP (polypropylène), PBT (polybutylène téréphthalate), PVC (polychlorure de vinyle), etc. Ceci, bien sûr, dans la mesure d'une bonne compatibilité ou d'une bonne dispersion des additifs dans la résine. Il convient également que la température de mise en oeuvre de la résine (c'est-à-dire permettant l'enrobage des

composants) soit inférieure à la température de révélation de l'additif ou des additifs le cas échéant.

5 Les additifs peuvent être introduits par simple mélange au moment de la préparation de la résine d'enrobage. On peut procéder à un dégazage après le malaxage du mélange ainsi constitué. La proportion en additif dans la résine est fonction des produits constituant le mélange. Pratiquement, les additifs représentent quelques pour cent en poids de la résine.

10 Grâce à l'invention, des résines thermodurcissables classiques du type lit fluidisé, de coulée, MIL (moulage injection liquide), transfert poudre, peuvent être marquées par rayon laser. Il en va de même pour tout thermoplastique.

15 Le rayon servant à l'inscription peut indifféremment être généré par un laser YAG, CO<sub>2</sub> ou infra-rouge. Le rayon laser peut être pulsé ou continu. L'énergie nécessaire pour obtenir un marquage correct dépend principalement de l'aptitude au changement de couleur de l'additif introduit dans la résine. A titre d'exemple, une énergie de 1,2 joule fournie par un laser CO<sub>2</sub> est suffisante pour inscrire une résine époxyde classique contenant un taux de 1 à 5 % d'oxyde de fer.

20 L'application principale mais non limitative de ces résines inscriptibles est l'enrobage de composants électroniques.

## REVENDEICATIONS.

- 5 1. Résine d'enrobage thermoplastique ou thermodurcissable du type destiné à recevoir un marquage par effet thermique, caractérisée en ce que ladite résine comprend au moins un additif qui sous l'effet thermique passe d'un degré d'oxydation donné à un degré d'oxydation différent.
2. Résine d'enrobage selon la revendication 1, caractérisée en ce que le changement de degré d'oxydation est obtenu par l'effet d'un rayon laser.
- 10 3. Résine d'enrobage selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que ledit additif est un carbonate, un oxyde ou un chlorure de métal.
4. Résine d'enrobage selon la revendication 3, caractérisée en ce que ledit oxyde est un oxyde de fer jaune et la résine du diglycidyl éther de biphenol A (DGEBA).
- 15 5. Résine d'enrobage selon la revendication 3, caractérisée en ce que ledit oxyde est un oxyde de plomb (PbO) et la résine du DGEBA.